

00 00 42 42



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 01 063 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 11 D 17/00
C 11 D 1/83
C 11 D 3/22

⑳ Aktenzeichen: 199 01 063.3
㉔ Anmeldetag: 14. 1. 1999
㉕ Offenlegungstag: 20. 7. 2000

DE 199 01 063 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Blasey, Gerhard, Dr., 40599 Düsseldorf, DE; Kruse,
Hans-Friedrich, 41352 Korschenbroich, DE;
Lietzmann, Andreas, 40231 Düsseldorf, DE; Rähse,
Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Semrau,
Markus, Dr., 24644 Timmaspe, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper

⑤⑦ Wasch- und reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspülmit-
teltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthär-
tungstabletten genügen durch den Einsatz der erfin-
dungsgemäßen Hilfsmittelgranulate hinsichtlich ihrer
Zerfallsgeschwindigkeit den Erfordernissen für den Ge-
brauch in Haushaltswaschmaschinen. Die erfindungsge-
mäßigen Hilfsmittelgranulate enthalten 10 bis 99 Gew.-%
Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm sowie 1 bis 90
Gew.-% einer oder mehrerer pulverförmiger Komponen-
ten mit einer ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 20 g
pro 100 g und sind herkömmlichen Desintegrationshilfs-
mitteln auf Cellulosebasis hinsichtlich ihrer physikali-
schen und waschtechnischen Eigenschaften überlegen.

DE 199 01 063 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Desintegrationshilfsmittel für kompakte Formkörper, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung sogenannte Sprengmittelgranulate für den Einsatz in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern wie beispielsweise Waschmitteltabletten, Geschirrspül-
mitteltabletten, Fleckensalzttabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d. h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrücke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang.

Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel können gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523 099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis, Alginat und dergleichen, Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose. Diese Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/06156 gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smekтите genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallshilfsmittel aufgeführt.

In den beiden letztgenannten Dokumenten des Standes der Technik werden zwar keine expliziten Angaben darüber gemacht, welche genaue Teilchengrößenverteilung die einsetzbaren Sprengmittel aufweisen sollen; Angaben bezüglich der Mikrokristallinität der Cellulose und der Feinteiligkeit der Schichtsilikate weisen den Fachmann aber vor allem im Zusammenhang mit der aus der Herstellung von Arzneimitteltabletten bekannten Literatur darauf hin, daß herkömmliche Sprengmittel in feinteiliger Form eingesetzt werden sollen.

Gemäß der EP-A-0 711 827 führt der Einsatz von Partikeln, welche zum überwiegenden Teil aus Citrat bestehen, das eine bestimmte Löslichkeit in Wasser aufweist, in zweiter Linie auch zu einem beschleunigten Zerfall der Tabletten. Es wird vermutet, daß durch die Auflösung des Citrats die Ionenstärke während einer Übergangszeit lokal erhöht wird, wodurch die Gelierung von Tensiden zurückgedrängt und als Folge davon der Zerfall der Tablette nicht behindert wird. Citrat stellt somit gemäß dieser Patentanmeldung kein klassisches Sprengmittel dar, sondern dient als Antigeliermittel.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Cellulose-Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung: granulierter, kompaktierter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm.

Während die vorstehend genannten Schriften Desintegrationshilfsmittel offenbaren, die zum weitaus überwiegenden Teil aus Cellulose bzw. ihren Derivaten bestehen, offenbart die ältere deutsche Patentanmeldung DE 197 23 028.8 (Henkel) Hilfsmittelgranulate für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, welche 10 bis 95 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm sowie 5 bis 90 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder eines oder mehrerer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. Die Herstellung der hier offenbarten Sprengmittel erfolgt durch Kompaktierung.

Die genannten Lösungsvorschläge führen bei der Tablettenherstellung von Arzneimitteln zum gewünschten Erfolg. Im Wasch- und Reinigungsmittelbereich tragen sie zwar zu einer Verbesserung der Zerfallseigenschaften von wasch- oder reinigungsaktiven Tabletten bei; jedoch ist die erreichte Verbesserung in vielen Fällen nicht ausreichend. Zusätzlich kann der Einsatz der Zerfallshilfsmittel in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern zu spezifischen Problemen führen, die Arzneimitteln völlig unbekannt sind.

Ein besonderes Problem resultiert aus der Verwendung von Cellulose als Desintegrationshilfsmittel in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern. Bei einer zu großen Primärteilchengröße der Cellulose ergibt sich das Problem der Rückstandsbildung auf den behandelten Textilien. Insbesondere bei dunklen Textilien sind die Ablagerungen der vergleichsweise großen Cellulose-Primärpartikel, die in der Waschlösung nach dem Zerfall des Formkörpers aus dem Sprengmittel kompakt freigesetzt werden, nach dem Trocknen deutlich zu erkennen. Zur Vermeidung der Rückstandsbildung auf Textilien empfiehlt sich der Einsatz einer feinteiligeren Cellulose, der diese Problematik nicht innewohnt. Aber auch feinteilige Cellulosen lassen sich nur bis zu einer bestimmten Menge zumischen, da sonst Rückstände auf den Textilien zu erkennen sind.

Dementsprechend bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper bereitzustellen, das einerseits die Rückstandsproblematik nicht aufweist, sich aber andererseits in Granulatform in die zu verpressenden Gemische einarbeiten läßt, ohne dabei seine wirksame Form zu verlieren. Gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Sprengmitteln sollte die Wirksamkeit bei konstanter Cellulose-Menge noch weiter verbessert werden, um eine Dosierung der das Hilfsmittelgranulat enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittelformkörper

über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen zu ermöglichen. Ebenso bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung solcher Sprengmittelgranulate für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörper zu entwickeln.

Es wurde nun gefunden, daß die Rückstandsprobleme eines auf Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm basierten Sprengmittelgranulats dadurch umgangen werden können, daß die Cellulose mit einer oder mehreren pulverförmigen Komponente(n) granuliert wird, die eine Ölabsorptionskapazität von mehr als 20 g pro 100 g aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, das durch einen Gehalt von

- a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm
- b) 1 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer pulverförmiger Komponenten mit einer Ölabsorptionskapazität von mehr als 20 g pro 100 g

gekennzeichnet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Hilfsmittelgranulaten alle diejenigen Hilfs- und insbesondere Sprengmittel verstanden, die per se in feinteiliger Pulverform vorliegen und durch einen Sprühtrocknungs-, Granulier-, Agglomerier-, Kompaktier-, Pelletier- oder Extrusionsprozeß in eine grobkörnigere Form überführt wurden.

Die Begriffe "Teilchengröße" und "Primärteilchengröße" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Synonyme verwendet, wenn sie zur Beschreibung der Cellulose in Pulverform dienen. Die durch Granulierung der Cellulosepulver erhaltenen Granulate haben selbstverständlich Teilchengrößen, die größer sind als die Primärteilchengröße des eingesetzten Cellulosepulvers. Der Begriff "Teilchengröße" bzw. "Primärteilchengröße" bedeutet dabei, daß die entsprechenden Pulver ein Sieb der angegebenen Maschenweite vollständig passieren und weniger als 1 Gew.-% Rückstand, bezogen auf das gesiebte Pulver, auf dem Sieb zurücklassen.

Die Hilfsmittelgranulate der vorliegenden Erfindung weisen dabei eine Reihe von Vorteilen auf, die sie gegenüber herkömmlichen Sprengmitteln hervorheben. So sind Rückstandsprobleme auf Wäsche, die mit Waschmittelformkörpern gewaschen wurde, welche das erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulat enthielten, nicht zu beobachten.

Die Cellulose, die als Komponente a) in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulaten enthalten ist, weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Erfindungswesentlich ist eine Teilchengröße der Cellulose vor der Granulation von weniger als 100 µm, wobei Primärteilchengrößen unter 70 µm oder unterhalb von 50 µm bevorzugt sind. Als Komponente a) verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Komponente a) eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf die Komponente a). Besonders bevorzugt wird als Komponente a) reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Hilfsmittelgranulate als Komponente a) 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-% und insbesondere 40 bis 85 Gew.-% Cellulose mit einer Teilchengröße unter 70 µm, vorzugsweise unter 50 µm.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen haben sich insbesondere zwei Arten von Material als vorteilhafte Komponente a) oder als Bestandteil derselben herausgestellt, nämlich TMP (thermo mechanical pulp) und CTMP (chemo thermo mechanical pulp). Die genannten Stoffe sind Arten von sogenanntem Holzstoff. Beim TMP-Verfahren werden Holzschnitzel bei ca. 130°C in Druckrefinem zu TMP zerfasert. Bei der Verwendung von Chemikalien in der Holzschnitzelvordampfung ergibt sich CTMP. Nähere Angaben hierzu sind beispielsweise "Römpps Chemie-Lexikon", 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995, Seite 3207, Stichwort "Papier" zu entnehmen.

Bei den Holzstoffen TMP und CTMP hat zwar eine gewisse Auslaugung des Materials stattgefunden, doch sind die Lignine, Harze und sonstigen Holzbegleitstoffe nicht vollständig entfernt, insbesondere nicht so vollständig wie bei der Celluloseherstellung. Es handelt sich also bei diesen Holzstoffen um cellulosehaltige Materialien, die noch einen Rest des Holzcharakters haben können. Die vorgenannten beiden Materialien haben sich als Komponente a) in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulaten als besonders wirksam erwiesen.

Die erfindungsgemäß in den Hilfsmittelgranulaten enthaltene(n) pulverförmige(n) Komponente(n) weisen Ölabsorptionskapazitäten oberhalb von 20 Gramm pro 100 g auf. Die Ölabsorptionskapazität ist dabei eine physikalische Eigenschaft eines Stoffes, die sich nach genormten Methoden bestimmen läßt. So existieren beispielsweise die britischen Standardmethoden BS1795 und BS3483 : Part B7 : 1982, die beide auf die Norm ISO 787/5 verweisen. Bei den Testmethoden wird eine ausgewogene Probe des betreffenden Stoffes auf einen Teller aufgebracht und tropfenweise mit raffiniertem Leinsamenöl (Dichte: 0,93 g cm⁻³) aus einer Bürette versetzt. Nach jeder Zugabe wird das Pulver mit dem Öl unter Verwendung eines Spatels intensiv vermischt, wobei die Zugabe von Öl fortgesetzt wird, bis eine Paste von geschmeidiger Konsistenz erreicht ist. Diese Paste sollte fließen bzw. verlaufen, ohne zu krümeln. Die Ölabsorptionskapazität ist nun die Menge des zugetropften Öls, bezogen auf 100 g Absorptionsmittel und wird in ml/100 g oder g/100 g angegeben, wobei Unrechnungen über die Dichte des Leinsamenöls problemlos möglich sind. Als pulverförmigen Komponenten eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine ganze Reihe von Verbindungen, die sowohl aus der Gruppe der kovalenten Verbindungen als auch aus der Gruppe der Salze stammen können. Wie bereits erwähnt, ist es bevorzugt, wenn die pulverförmigen Komponenten noch höhere Ölabsorptionskapazitäten aufweisen, so daß Hilfsmittelgranulate

bevorzugt sind, bei denen der bzw. die pulverförmige(n) Komponente(n) eine ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 25 g pro 100 g, vorzugsweise von mehr als 30 g pro 100 g und insbesondere von mehr als 35 g pro 100 g aufweisen. Beispiele für geeignete Substanzen sind Silikate, Aluminiumsilikate und Kieselsäuren.

Bevorzugte Hilfsmittelgranulate enthalten die pulverförmige(n) Komponente(n) in Mengen zwischen 5 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, pulverförmige Komponenten einzusetzen, die nicht aus den Gruppen der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release-Polymere stammen.

Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Komponente b) kein üblicher Inhaltsstoff von Wasch- und Reinigungsmitteln ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte pulverförmige Komponenten sind beispielsweise Siliciumdioxid, insbesondere in Form von Fällungskieselsäuren, Silikate und Aluminiumsilikate, welche keine oder nur untergeordnete Gerüststoffwirkung aufweisen und somit nicht den Buildem zuzurechnen sind, sowie kovalente Verbindungen wie beispielsweise Polymerpulver aus der Gruppe der Polyvinylalkohole, Polyurethane und Polyvinylpyrrolidone.

Die erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate weisen vorzugsweise keine Feinanteile unterhalb 0,1 mm auf und enthalten vorzugsweise insgesamt nur 0 bis 5 Gew.-% an Partikeln mit Teilchengrößen unter 0,2 mm. Bevorzugte Granulate bestehen zu mindestens 90 Gew.-% aus Partikeln mit einer Größe von mindestens 0,3 mm und höchstens 2,0 mm.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hilfsmittelgranulaten für wach- und reinigungsaktive Formkörper, bei dem man

a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 1 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer pulverförmiger Komponenten mit einer ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 20 g pro 100 g

unter kompaktierenden Bedingungen granuliert.

Hierzu werden die Komponenten a) und b) vermischt, wobei die Cellulose aufgrund der Rückstandsproblematik den genannten Teilchengrößekriterien entsprechen muß, während die Komponente b) hinsichtlich der Teilchengröße keinen Beschränkungen unterliegt. Im Interesse einer intensiven und homogenen Durchmischung der beiden Komponenten kann es aber vorteilhaft sein, vor dem Kompaktiervorgang die Komponente b) ebenfalls auf Teilchengrößebereiche unter 1 mm, insbesondere unter 500 µm und besonders bevorzugt unter 200 µm zu vernahlen.

Die Granulation unter kompaktierenden Bedingungen kann nach sämtlichen dem Fachmann geläufigen Verfahren durchgeführt werden, wobei sich die unterschiedlichsten Apparate zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen. Die Granulation unter kompaktierenden Bedingungen ist im Rahmen dieser Anmeldung mit Ausdrücken wie Granulation, Agglomeration, Kompaktierung, Extrusion und Pelletierung gleichzusetzen.

Geeignete Granulierapparate sind Pelletpressen, die in bevorzugten Ausführungsformen als Ringmatrizenpressen eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft und im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt hat sich die Walzenkompaktierung erwiesen, bei der man das trockene Vorgemisch der Komponenten a) und b) durch zwei im gegenläufigen Sinn rotierende Walzen zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die durch nachfolgende Vernahlung und Siebung auf Granulate mit Teilchengrößen unter 2 mm gebracht wird.

Bevorzugt ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Verfahren, bei dem man

a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 1 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer pulverförmiger Komponenten mit einer ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 20 g pro 100 g

durch Walzenkompaktierung zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die durch nachfolgende Vernahlung und Siebung auf Granulate mit Teilchengrößen unter 2 mm gebracht wird.

In einer weiteren Ausführungsform sieht die Erfindung die Verwendung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper als Desintegrationsbeschleuniger in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere Waschmitteltabletten, vor.

Die Erfindung betrifft somit auch wasch- und reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Waschmitteltabletten, die 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulats enthalten.

Diese Formkörper werden durch Vermischen des Hilfsmittelgranulats mit den übrigen Bestandteilen des Wasch- und Reinigungsmittels und nachfolgendes formgehendes Verpressen erhalten.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiernmenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpres-

sen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hülfenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in der Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Neben dem erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulat, das die Desintegration der wasch- und reinigungsaktiven Formkörper erleichtert und beschleunigt, können die erfindungsgemäßen Formkörper sämtliche üblichen Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. Werden erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulate verwendet, die als Komponente b) bestimmte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, so kann auf die weitere Zugabe dieser Stoffe bei der Herstellung des Formkörpers verzichtet werden. Es kann aber auch bevorzugt sein, solche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln sowohl als Komponente b) in die Hilfsmittelgranulate als auch zusätzlich in den Formkörper einzuarbeiten. Neben den bereits oben als Bestandteil des Hilfsmittelgranulats genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Formkörper weitere Bestandteile enthalten, die nicht über das Hilfsmittelgranulat in den Formkörper eingebracht werden. Als wasch- und reinigungsaktive Substanzen, die in die Formkörper inkorporiert werden, sind hier insbesondere Tenside und Enzyme zu nennen.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamtensidengehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfosäuren (Estersulfonate); z. B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin be-

vorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆ Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3.234.258 oder 5.075.041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄ Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9,1}-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP'58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,Ndimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),

$$R^1$$

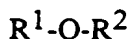
$$|$$

$$R-CO-N-[Z]$$

$$(I)$$

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



R-CO-N-[Z]

(II)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

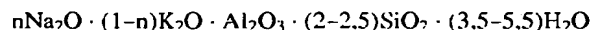
[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe im Feststoffbett enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wenn keine ökologischen Bedenken gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot H_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundene Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S. p. a. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphosphate.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus

ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70 000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20 000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10 000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70 000 g/mol, vorzugsweise 20 000 bis 50 000 g/mol und insbesondere 30 000 bis 40 000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxymethylsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30 000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens

eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiaminetetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaninogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-phenyl-1-phenyl-1-ethenyl)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-phenyl-1-phenyl-1-ethenyl)diphenyls, oder 4-(4-Chlor-3-sulfo-2-phenyl-1-phenyl-1-ethenyl)-4'-(2-sulfo-2-phenyl-1-phenyl-1-ethenyl)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Ebenso kann sich die Erfindung zunutze machen, daß auch Acidifizierungsmittel wie Citronensäure, Weinsäure oder Bernsteinsäure, aber auch saure Salze anorganischer Säuren ("Hydrosalze"), beispielsweise Bisulfate, vor allem in Kombination mit carbonathaltigen Systemen zu der Verbesserung der Zerfalleigenschaften der Formkörper beitragen kann. Im Rahmen dieser Erfindung ist dann aber vorgesehen, daß auch diese Acidifizierungsmittel in grobkörniger, insbesondere granularer Form, welche möglichst keine Staubanteile aufweisen und in der Partikelgrößenverteilung derjenigen der Hilfsmittelgranulate angepaßt sind, vorliegen. Die granularen Acidifizierungsmittel können beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% in den Formkörpern enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die bisher schlecht zerfallenden und schlecht löslichen Waschmittelformkörper und Bleichmittelformkörper, weisen durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulats hervorragende Zerfalleigenschaften auf. Durch die Kompaktierung des Desintegrationshilfsmittels mit einem Waschmittel-Inhaltsstoff wird eine breitere Verteilung des Hilfsmittelgranulats im gesamten Formkörper erreicht. Die verbesserte Desintegration kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschflotte mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Waschttemperatur maximal 40°C) oder in einem Becherglas bei einer Wassertemperatur von 25°C getestet werden. Die Durchführung der entsprechenden Tests wird im Beispielteil beschrieben. Unter diesen Bedingungen zerfallen die erfindungsgemäßen Formkörper nicht nur innerhalb von 10 Minuten vollständig; die bevorzugten Ausführungsformen weisen Zerfallzeiten im Becherglastest von weniger als 2 Minuten, insbesondere von weniger als 1 Minute auf. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen weisen sogar Zerfallzeiten von weniger als 30 Sekunden auf. Zerfallzeiten von weniger als 1 Minute im Becherglastest reichen in der Regel aus, um die Waschmittelformkörper oder die Waschadditivformkörper über die Einspülkammer herkömmlicher Haushaltswaschmaschinen auch bei sogenannten "kritischen Maschinen", die mit wenig Wasser einspülen, in die Waschflotte einspülen zu lassen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Formkörpers beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Hilfsmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließendes Formbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tablettierungen, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel "Tablettierung: Stand der Technik", SÖFW-Journal, 122. Jahrgang, S. 1016-1021 (1996) beschrieben), zurückgegriffen werden kann.

Beispiele

Ein auf TMP/CTMP basiertes handelsübliches granulares Cellulosesprengmittel (Arbocel® TF 30 HG, Firma Rettenmaier) wurde in einer Stiftscheibenmühle vernahen und in die Primärteilchen zerfasert, die eine Teilchengröße < 75 µm aufwiesen. Diese Cellulosefasern wurden für das erfindungsgemäße Beispiel E1 im Gewichtsverhältnis 50 : 50 mit Zeolith A (Wessalith® P, Degussa) vermischt und auf einem Walzenkompaktor (Alexanderwerk) zu einer blattförmigen

Schülpe kompaktiert, die in einem Siebgranulator auf die in Tabelle 3 angegebene Teilchengrößenverteilung gebracht wurde. Das auf diese Weise erhaltene erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulat wurde in Waschmitteltabletten E1 eingearbeitet. Analog wurden die Cellulosefasern für das erfindungsgemäße Beispiel E2 im Gewichtsverhältnis 70 : 30 mit einer Fällungskieselsäure (Sipernat® 22, Degussa) vermischt, auf einem Walzenkompaktor (Alexanderwerk) zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert und in einem Siebgranulator auf die in Tabelle 3 angegebene Teilchengrößenverteilung gebracht. Als Vergleich dienten Waschmitteltabletten V, welche ein handelsübliches Cellulosesprengmittel (Arbocel® TF 30 HG, Firma Rettenmaier) enthielten. Der Anteil an Cellulose in der Gesamt Rezeptur wurde bei den Formkörpern E1, E2 bzw. V in der gleichen Menge gehalten. Auch das zum Vergleich eingesetzte Sprengmittel wurde der Vergleichbarkeit wegen auf die in Tabelle 3 angegebenen Teilchengrößen abgesiebt.

Durch Granulation in einem 50-Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurde ein tensidhaltiges Granulat (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) hergestellt, das als Basis für ein teilchenförmiges Vorgemisch verwendet wurde. Im Anschluß an die Granulation wurden die Granulate in einer Wirbelschichtapparatur der Firma Glatt bei einer Zulufttemperatur von 60°C über einen Zeitraum von 30 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung wurden Feinanteile < 0,4 mm und Grobkornanteile > 1,6 mm abgesiebt.

Dieses Vorgemisch wurde durch Abmischung des tensidhaltigen Granulats mit Bleichmittel, Bleichaktivator sowie weiteren Aufbereitungskomponenten hergestellt. Als weitere Aufbereitungskomponente wurde den erfindungsgemäßen Formkörpern E das erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulat zugemischt, während die Vergleichsformkörper V das handelsübliche Cellulosesprengmittel enthielten.

Die Vorgemische wurden in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: ca. 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils drei Serien von Formkörpern erhalten wurden (E1, E1', E1'', E2, E2', E2'' bzw. V, V', V'') die sich in ihrer Härte unterscheiden. Die Meßwerte der Tablettenhärten und -zerfallszeiten sind jeweils die Mittelwerte einer Doppelbestimmung, wobei die Einzelwerte je Formkörpertyp (E1, E1' usw.) um maximal 2 N bzw. 2 s variierten. Die Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische (und damit der Formkörper) zeigt Tabelle 2, die Teilchengrößenverteilung der Desintegrationshilfsmittel ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung des Tensidgranulats [Gew.-%]

C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	19,4
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	4,8
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	5,2
C ₁₂₋₁₆ -Alkyl-1,4-glycosid	1,0
Seife	1,6
optischer Aufheller	0,3
Natriumcarbonat	17,0
Natriumsilikat	5,6
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,6
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	28,5
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2

Zusammensetzung der Vormische [Gew.-%]

	E1	E2	V
Tensidgranulat (Tabelle 1)	56,3	59,1	61,3
Natriumperborat-Monohydrat	17,8	17,8	17,8
TAED	7,3	7,3	7,3
Schauminhibitor	3,5	3,5	3,5
Polyacrylat	1,1	1,1	1,1
Enzyme	2,5	2,5	2,5
Parfüm	0,5	0,5	0,5
Wessalith® P (Zeolith A)	1,0	1,0	1,0
Hilfsmittel-Cogranulat 1	10,0	-	-
Hilfsmittel-Cogranulat 2	-	7,2	-
Arbocel® TF 30 HG	-	-	5,0

Tabelle 3

Siebzahlen der Desintegrationshilfsmittel [Gew.-%]

Siebzahlen [mm]	> 1,6	> 1,2	> 0,8	> 0,6	> 0,4	< 0,4
Hilfsmittel-Cogranulat 1 (Cellulosefasern/Zeolith)	-	2	38	30	27	3
Hilfsmittel-Cogranulat 2 (Cellulosefasern/Kieselsäure)	-	1	35	33	26	5
Arbocel® TF 30 HG	-	2	40	25	30	3

Die Härte der Tabletten wurde nach zwei Tagen Lagerung durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600 ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen. Die experimentellen Daten zeigen die Tabellen 4 und 5:

Tabelle 4

Waschmitteltabletten mit Hilfsmittelgranulat 1 [physikalische Daten]

Tablette	E1	V	E1'	V'	E1''	V''
Tablettenhärte [N]	39	39	51	50	61	61
Tablettenzerfall [sec]	9	16	12	25	24	46

Tabelle 5

Waschmitteltabletten mit Hilfsmittelgranulat 2 {physikalische Daten}

Tablette	E2	V	E2'	V'	E2''	V''
Tablettenhärte [N]	40	39	49	51	62	61
Tablettenzerfall [sec]	13	16	17	25	25	46

Die Tabellen 4 und 5 zeigen, daß die Zerfallszeiten von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate deutlich verringert werden.

Patentansprüche

1. Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt von
 - a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm
 - b) 1 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer pulverförmiger Komponenten mit einer ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 20 g pro 100 g.
2. Hilfsmittelgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmige(n) Komponente(n) eine ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 25 g pro 100 g, vorzugsweise von mehr als 30 g pro 100 g und insbesondere von mehr als 35 g pro 100 g aufweisen.
3. Hilfsmittelgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmige(n) Komponente(n) in Mengen zwischen 5 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat, im Granulat enthalten sind.
4. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) nicht aus den Gruppen der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release-Polymere stammt.
5. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) kein üblicher Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln ist.
6. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-% und insbesondere 40 bis 85 Gew.-% Cellulose mit einer Teilchengröße unter 70 µm, vorzugsweise unter 50 µm, eingesetzt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm
 - b) 1 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer pulverförmiger Komponenten mit einer ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 20 g pro 100 g
 unter kompaktierenden Bedingungen granuliert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) 10 bis 99 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm
 - b) 1 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer pulverförmiger Komponenten mit einer ÖladSORPTIONSKAPAZITÄT von mehr als 20 g pro 100 g
 durch Walzenkompaktierung zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die durch nachfolgende Vermahlung und Siebung auf Granulate mit Teilchengrößen unter 2 mm gebracht wird.
9. Verwendung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, als Desintegrationsbeschleuniger in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere Waschmitteltabletten.
10. Wasch- und reinigungsaktiver Formkörper, insbesondere Waschmitteltabletten, enthaltend 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines Hilfsmittelgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
11. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

23jan02 13:42:31 User244515 Session D1359.1
Sub account: 018679-0290642 CDW
File 351:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200204

1/5/1
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013327904
WPI Acc No: 2000-499843/ 200045
XRAM Acc No: C00-150143

Granular disintegration assistant for use in shaped washing and cleaning agent bodies comprising fine particulate cellulose and powdered substance with specified oil absorption capacity

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)
Inventor: BLASEY G; KRUSE H; LIETZMANN A; RAEHSE W; SEMRAU M
Number of Countries: 089 Number of Patents: 004
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19901063	A1	20000720	DE 1001063	A	19990114	200045 B
WO 200042142	A1	20000720	WO 99EP10149	A	19991221	200045
CA 2294976	A1	20000714	CA 2294976	A	20000111	200048
AU 200027951	A	20000801	AU 200027951	A	19991221	200054

Priority Applications (No Type Date): DE 1001063 A 19990114

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19901063	A1	12	C11D-017/00		
-------------	----	----	-------------	--	--

WO 200042142	A1	G	C11D-003/22		
--------------	----	---	-------------	--	--

Designated States (National): AE AL AM AU AZ BA BB BG BR BY CN CR CU CZ DM EE GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL RO RU SD SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

CA 2294976	A1	E	C11D-017/02		
------------	----	---	-------------	--	--

AU 200027951	A		C11D-003/22	Based on patent WO 200042142	
--------------	---	--	-------------	------------------------------	--

Abstract (Basic): DE 19901063 A1

NOVELTY - Granular disintegration assistant for use in shaped washing and cleaning agent bodies comprises 10-99 wt. % of fine particle cellulose, and 1-90 wt. % of one or more powder substances with an oil adsorption capacity of more than 20 g per 100 g.

DETAILED DESCRIPTION - Granular disintegration assistant for shaped washing- and cleaning agent bodies comprises:

(a) 10-99 (20-95) (30-90) (40-85) wt. % of cellulose with a particle size of less than 100 mum, preferably less than 70 mum and especially less than 50 mum; and

(b) 1-90 (5-70) (10-60) (20-50) wt. % of one or more powder substances with an oil adsorption capacity of more than 20 g/100 g.

USE - The assistants are incorporated into tableted washing and cleaning agents, particularly washing agent and rinsing agent tablets for use in domestic washing machines (claimed), also for stain removers, dishwashing agents or water softeners supplied in tablet form.

ADVANTAGE - The disintegration assistant ensures rapid disintegration of tableted washing and cleaning agents to release the active agents into the wash liquor as quickly as possible, and leave no deposits on the fabrics after washing. Compacted tablets are a favored

form in which to supply washing and cleaning agents due to the ease of metering the washing agent, ease of handling and advantageous form for storage and transport.

pp; 12 DwgNo 0/0

Title Terms: GRANULE; DISINTEGRATE; ASSIST; SHAPE; WASHING; CLEAN; AGENT; BODY; COMPRISE; FINE; PARTICLE; CELLULOSE; POWDER; SUBSTANCE; SPECIFIED; OIL; ABSORB; CAPACITY

Derwent Class: D25

International Patent Class (Main): C11D-003/22; C11D-017/00; C11D-017/02

International Patent Class (Additional): C11D-001/83; C11D-003/12;

C11D-003/37; C11D-003/386

File Segment: CPI

23jan02 13:43:10 User244515 Session D1359.2
Sub account: 018679-0290642 CDW
\$5.89 0.227 DialUnits File351
\$4.43 1 Type(s) in Format 5
\$4.43 1 Types
\$10.32 Estimated cost File351
\$0.19 TYMNET
\$10.51 Estimated cost this search
\$10.52 Estimated total session cost 0.420 DialUnits